

10/593,035

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/010860

International filing date: 14 June 2005 (14.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-176206  
Filing date: 14 June 2004 (14.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 July 2005 (14.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 6月14日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-176206

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

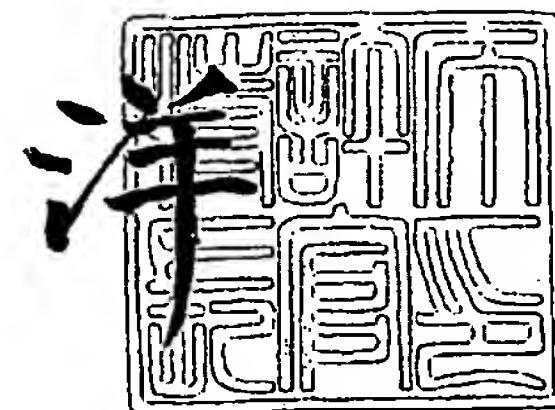
J P 2004-176206

出 願 人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

2005年 6月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2005-3051033

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1040667  
【提出日】 平成16年 6月14日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 64/30  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 柿原 一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 八谷 広志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 303046314  
    【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
    【代表者】 藤原 健嗣  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 228095  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する設備において、系外で該フィルターを塩基性化合物水溶液にて洗浄して用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造法

## 【請求項2】

複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する設備において、系外で該フィルターを塩基性化合物水溶液にて洗浄し、系内で該フィルターを芳香族ヒドロキシ化合物、ついで塩基性化合物1～10000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体で洗浄して使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造法

## 【請求項3】

該塩基性化合物水溶液のpHが、7.5以上10以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造法

## 【請求項4】

該塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造法

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】芳香族ポリカーボネートの安定製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、製造時のロスが少なく、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートの製法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム、および溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを熔融状態でエステル交換する熔融法が以前から知られている。熔融法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、高温高真空下で反応させなければならないことから、生成するポリカーボネートが着色しやすいという問題があった。また熔融ポリマーの粘度が高いため、重合後のポリマーから異物、特に光学的な微小異物を除去することが困難であるという問題があった。このような光学的な微小異物は、光学用途、特に光ディスク等に使用する際、エラーの原因となるため好ましくない。その為、粘度の低い原材料中や重合初期に異物を除去する方法が提案されている。

## 【0003】

このような技術状況に鑑み本発明者等は、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液でステンレス鋼製のリアクターを洗浄処理することで、着色のないポリカーボネートが得られることを見出し提案した(例えば、特許文献1参照)。この方法によって、得られる芳香族ポリカーボネートの色相は大幅に改善された。しかしながらその後の検討で、この方法では、洗浄直後の製造開始時に得られた芳香族ポリカーボネートの末端基比率が変動しやすく生産ロスが発生しやすいことが明らかになってきた。

一方、最終重合器の前にフィルターを設けることを提案しており(例えば、特許文献2参照)、さらにフィルターを切り替える装置を設置して切り替え前にフィルター内で塩基性化合物を含む芳香族ヒドロキシ化合物で洗浄し排出した後にフィルターを切り替えて原料を供給する方法が示されており(例えば、特許文献3参照)重合後のポリマー中の微小異物は大幅に軽減された。しかしこの方法では切替え装置に組み付けての洗浄処理が長時間必要であり、しかも洗浄直後の製造開始時に得られた芳香族ポリカーボネートの末端基比率が変動しやすく生産ロスが発生しやすい問題があった。

【特許文献1】特開平6-56984号公報

【特許文献2】特開平6-234845号公報

【特許文献3】特開2003-34722号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明は、熔融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際に、最終重合器より前のフィルターを交換しても芳香族ポリカーボネートの末端基比率変動による不安定運転や製品ロスがなく、着色のない芳香族ポリカーボネートの安定製造方法を提供することを目的とする。



## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、フィルターを使用前に塩基性水溶液で洗浄、乾燥後、設備に設置して、芳香族ヒドロキシ化合物ついで塩基性化合物を特定量含有する芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリール化合物の熔融混合体により洗浄することによって容易にその目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。塩基性化合物水溶液処理がフィルターを洗浄する効果に極めて優れており、フィルターの切り替えに際し芳香族ポリカーボネートの末端基比率の変動を抑え安定的に生産できることは全く予期できない効果であった。

## 【0006】

すなわち本発明は、(1)複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する設備において、系外で該フィルターを塩基性化合物水溶液にて洗浄して用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造法(2)複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する設備において、系外で該フィルターを塩基性化合物水溶液にて洗浄し、系内で該フィルターに芳香族ヒドロキシ化合物ついで塩基性化合物1~10000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体で洗浄して用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造法(3)該塩基性化合物水溶液のpHが7.5以上10以下であることを特徴とする上記1または2に記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造法(4)該塩基性化合物がアルカリ金属の水酸化物であることを特徴とする上記1から3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートの安定製造法、である

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の製造方法は、熔融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造工程でのフィルター交換時に発生する芳香族ポリカーボネートの末端基比率変動や不安定運転、そして着色による製品ロスを無くする効果を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

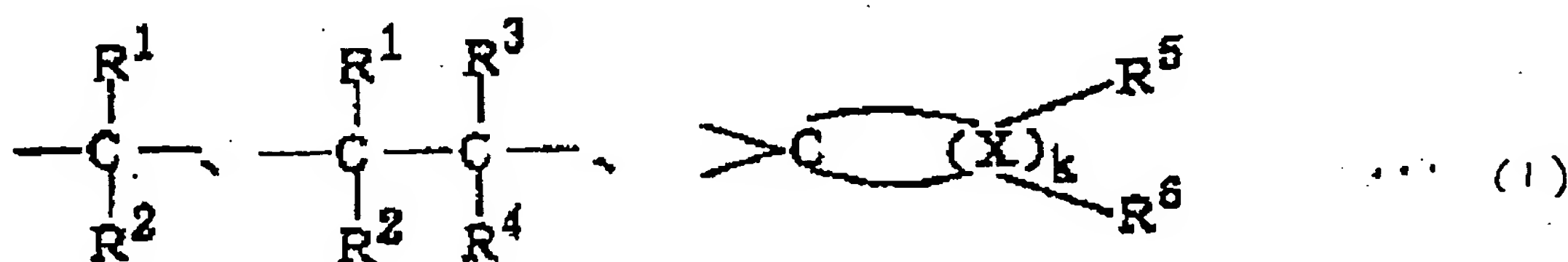
## 【0008】

以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、 $\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$ で示される化合物である(式中、Arは2価の芳香族基を表す)。芳香族基Arは、好ましくは例えば、 $-\text{Ar}^1-\text{Y}-\text{Ar}^2-$ で示される2価の芳香族基である(式中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は、各々独立にそれぞれ炭素数5~70を有する2価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1~30を有する2価のアルカン基を表す。)。2価の芳香族基 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2価の芳香族基 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。2価のアルカン基Yは、例えば、下記式(1)で示される有機基である。

## 【0009】

【化1】



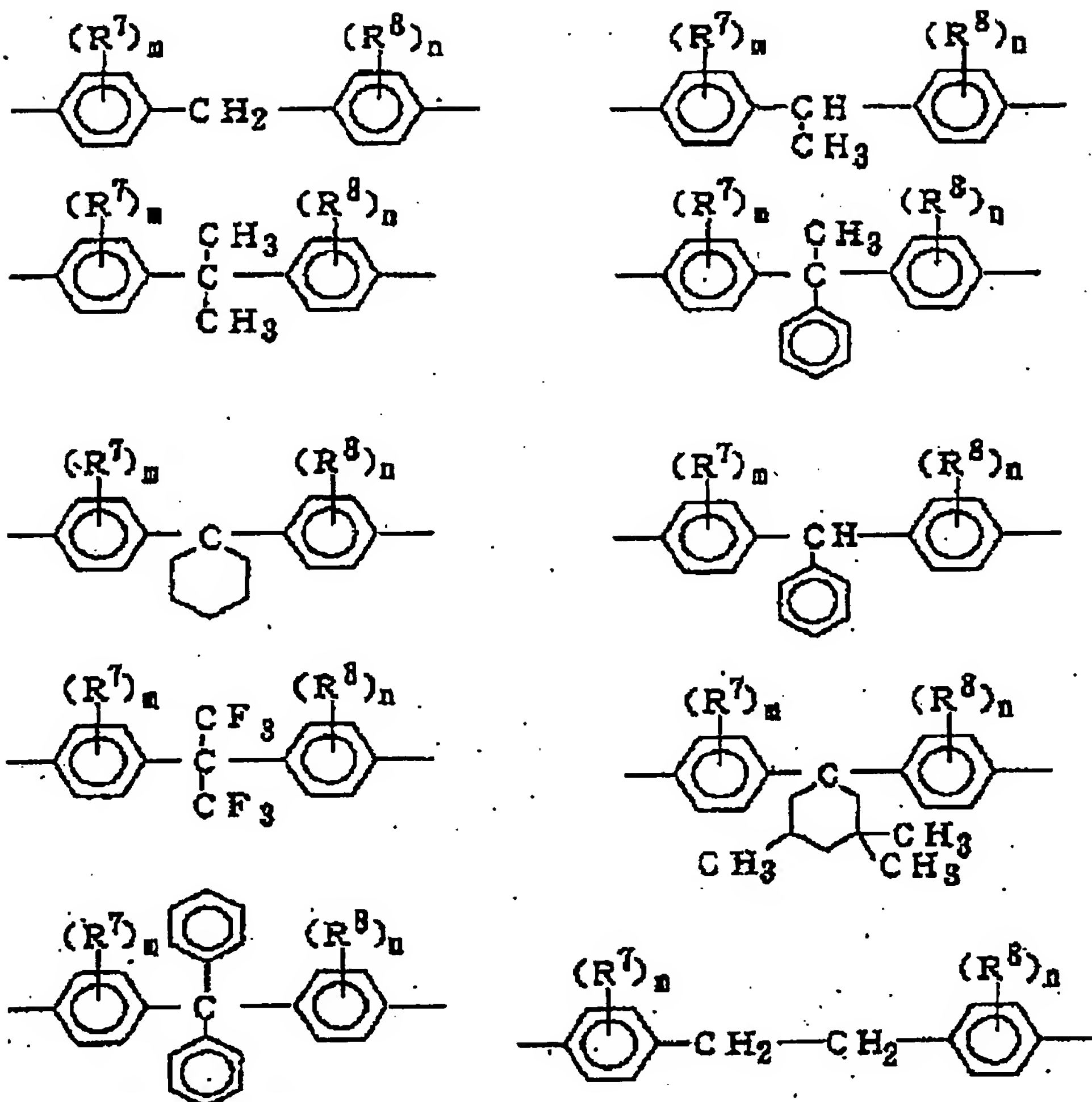
【0010】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。 $k$ は3～11の整数を表し、 $R^5$  および  $R^6$  は、各  $X$  について個々に選択され、お互いに独立に水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、 $X$ は炭素を表す。また  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2価の芳香族基  $Ar$  としては、例えば、下記式(2)で示されるものが挙げられる。

【0011】

## 【化2】



... (2)

## 【0012】

(式中、 $R^7$ 、 $R^8$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 $m$ および $n$ は1～4の整数で、 $m$ が2～4の場合には各 $R^7$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$ が2～4の場合には各 $R^8$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

さらに、2価の芳香族基 $\text{Ar}$ は、 $\text{---Ar}^1\text{---Z---Ar}^2\text{---}$ で示されるものであっても良い。

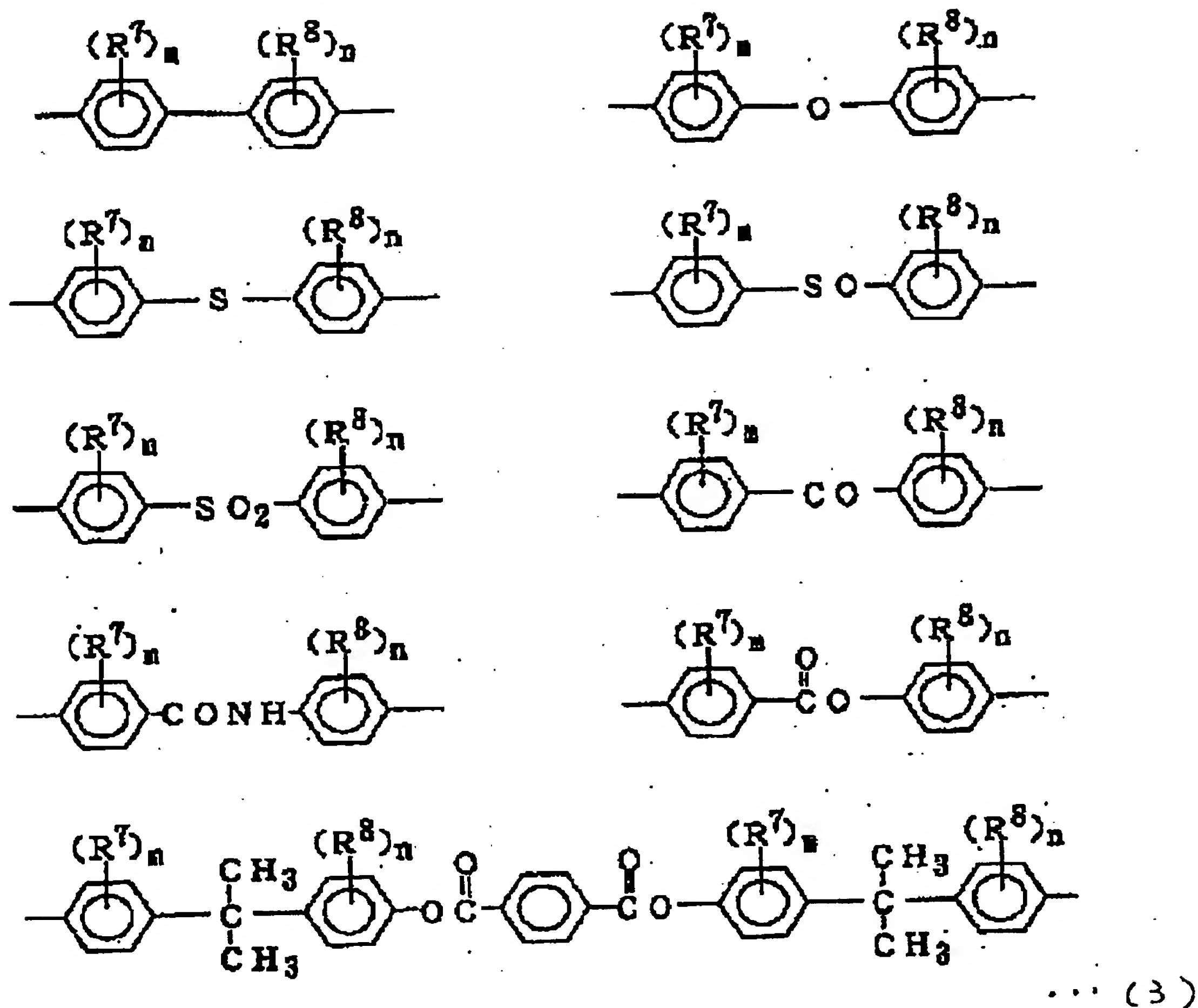
(式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は前述の通りで、 $\text{Z}$ は単結合又は $\text{---O---}$ 、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---SO---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---CON(R}^1\text{)---}$ などの2価の基を表す。ただし、 $\text{R}^1$ は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基 $\text{Ar}$ としては、例えば、下記式(3)で示されるものが挙げられる。

## 【0013】



## 【化3】



## 【0014】

(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は前述のとおりである。)  
 さらに、2価の芳香族基 $Ar$ の具体例としては、置換または非置換のフェニン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記式(4)で表される。

## 【0015】

## 【化4】



## 【0016】

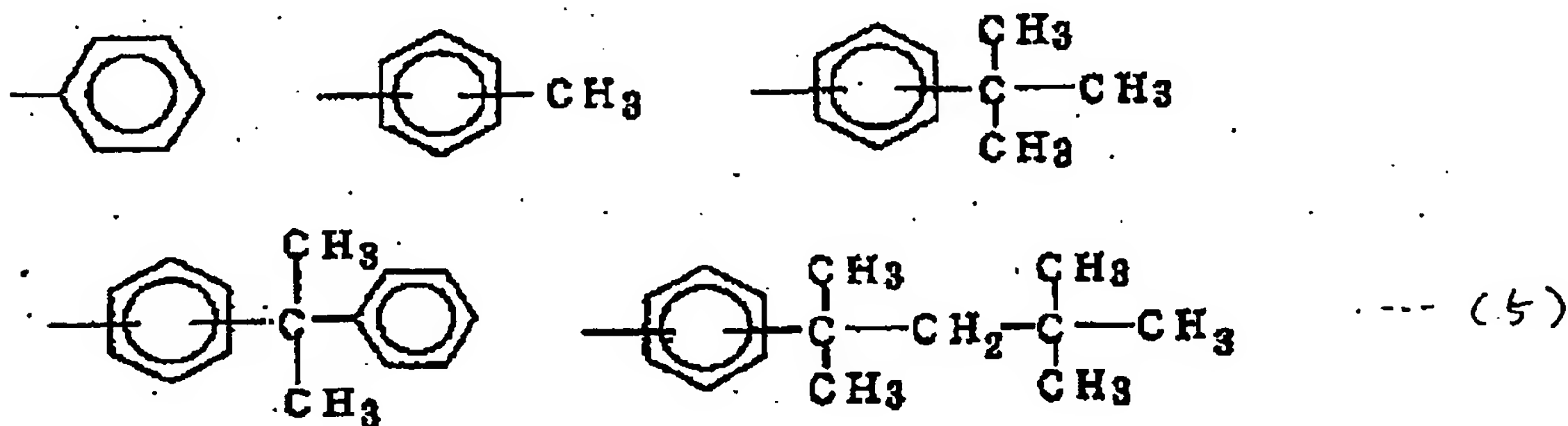
(式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)  
 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この $Ar^3$ 、 $Ar^4$ において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハ

ロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 $Ar^3$  と  $Ar^4$  は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

1価の芳香族基  $Ar^3$  及び  $Ar^4$  の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましい  $Ar^3$  及び  $Ar^4$  としては、それぞれ例えば、下記式(5)などが挙げられる。

【0017】

【化5】

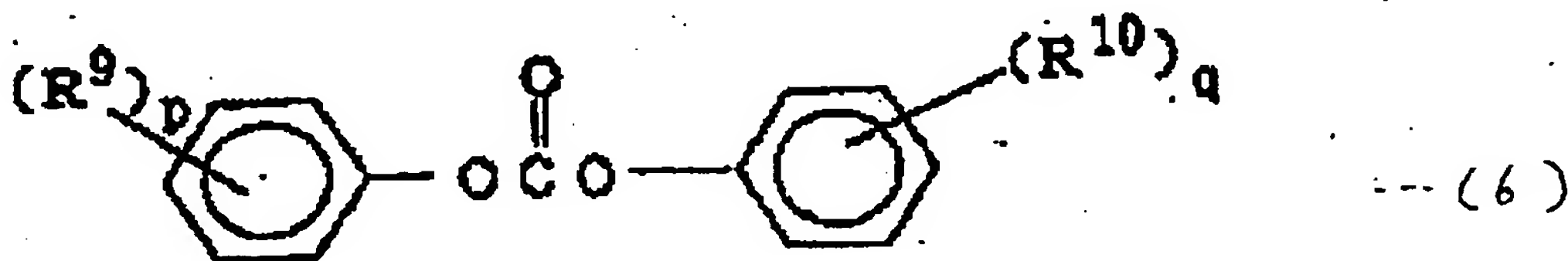


【0018】

ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記式(6)で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げる事ができる。

【0019】

【化6】



【0020】

(式中、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 $p$  及び  $q$  は1～5の整数で、 $p$  が2以上の場合には、各  $R^9$  はそれぞれ異なるものであっても良いし、 $q$  が2以上の場合には、各  $R^{10}$  は、それぞれ異なるものであっても良い。)

【0021】

このジフェニルカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-*tert*-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートである非置換のジフェニルカーボネートが好適である。これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合(仕込比率)は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9～2.5モル、好ましくは0.95～2.0モル、より好ましく

は0.98~1.5モルの割合で用いられる。

#### 【0022】

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融重縮合反応させて芳香族ポリカーボネートを製造することができる。本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常5000~100000の範囲であり、好ましくは5000~30000の範囲である。溶融重縮合を実施する温度は、通常50~350℃、好ましくは150~290℃の温度の範囲で選ばれる。反応の進行にともなって、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、分子量によっても異なり、重合初期には1.0 mmHg~常圧の範囲が好ましく、重合後期には、2.0 mmHg以下、特に1.0 mmHg以下が好ましく、2 mmHg以下とすることが更に好ましい。

#### 【0023】

重合器としては、例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等が用いられるが、これらを単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。本発明において、これら重合器の少なくとも1つは、接液部が鉄含量20%以上の材質である。そのような材質の中でも特にステンレス鋼が好ましく用いられる。ステンレス鋼はステンレス鋼便覧13~21頁（日刊工業新聞社発行、第5版）に定義、分類されるような通常クロムを10~30重量%含む、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系等のステンレス鋼があげられる。具体例としては、SUS201、SUS202、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS347、SUS405、SUS430、SUS403、SUS410、SUS431、SUS440C、SUS630等があげられるが、これに限定されるものではない。好ましい具体例としてはSUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L等があげられ、特に好ましくはSUS316Lがあげられる。また、ステンレスの表面は、不動態処理や酸洗やバフ仕上げによって処理されたものでもかまわない。

#### 【0024】

本発明の製造方法は、1基もしくは1基以上の重合器を組み合わせた製造方法であるが、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応はバッチ式、連続式のいずれでも可能である。また本発明において、溶融重縮合反応は触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ （Arはアリール基）などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)\text{NB}$ （ $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ ）で表されるアンモニウムボレート類、 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)\text{PB}$ （ $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ ）で表されるホスホニウムボレート類（ $\text{R}_1$ 、

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は前記化学式 (1) の説明通りである。) などのホウ素の化合物類; 酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニル-エチル-エトキシケイ素などのケイ素の化合物類; 酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類; 酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類; 酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物; 第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類; 酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類; 酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類; 酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類; 酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

#### 【0025】

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物100重量部に対して、通常 $10^{-8}$  ~ 1重量部、好ましくは $10^{-7}$  ~  $10^{-1}$  重量部の範囲で選ばれる。

本発明による芳香族ポリカーボネートの製造は、複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて連続的に行われる。

本発明に用いられる反応器としては、芳香族ポリカーボネートが製造できる反応器であればよく、特に限定はされない。例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等を用い、これらを単独もしくは組み合わせた反応器が用いられる。本発明において、これら反応器の材質は特に限定されず、芳香族ポリカーボネートの製造に一般に用いられるものであればよい。そのうちでも、少なくとも接液部の材質が鉄含量20%以上の材質が好ましいが、中でもステンレス鋼が加工性に優れることから好ましい。

#### 【0026】

ステンレス鋼はステンレス鋼便覧13~21頁(日刊工業新聞社発行、第5版)に定義、分類されるような通常クロムを10~30重量%含む、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系等のステンレス鋼があげられる。具体例としては、SUS201、SUS202、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS347、SUS405、SUS430、SUS403、SUS410、SUS431、SUS440C、SUS630等があげられるが、これに限定されるものではない。好ましい具体例としてはSUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L等があげられる。また、ステンレスの表面は、不動態処理や酸洗やバフ仕上げによって処理されたものでもかまわない。

#### 【0027】

本発明の製造方法は、複数の反応器を組み合わせた製造方法であるが、全反応器が直列に接続されていてもよいし、一部が並列に接続されていてもよい。一部を並列に接続する例としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの初期エステル交換反応を並列に接続された反応器を用いてバッチ式で切り替えて行う方法などがある。最終反応器より前に設置されるフィルターは、各反応器の前に全て設置してもよいし、一部の反応器にのみ設置してもよい。本発明においては、芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が2000以下の製造工程に設置するのが好ましく、特に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融混合した後の工程に設置することが好ましい。連



続製造工程中に設置されるフィルターは、該フィルターが目詰まりした場合のために、一般に複数個が並列に接続される。この場合、1つのフィルターが目詰まりした場合、他のフィルターへの切り替えが容易であるため連続製造運転を停止する必要がない。目詰まり頻度が低い場合には、単独で設置してもよい。その場合、定期点検等で運転が停止した際にフィルターの交換が実施される。

#### 【0028】

本発明においては、これらのフィルターを交換時に、まずフィルターをpHが7.5～10である塩基性化合物水溶液にて洗浄し、乾燥させ、設備に設置して、且つ芳香族ヒドロキシ化合物ついで塩基性化合物を特定量含有する芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート熔融混合体にて洗浄することが特徴である。用いられるフィルターの種類としては、フィルター内の開孔部に粒子などの固形分を接触付着して捕集するデブスタップ、フィルター表面でのふるい分けにより固形分を捕集するスクリーンタイプ等がある。スクリーンタイプは金網やフッ素系樹脂メンブレンフィルター等に代表されるが、捕集面が表面しかないため寿命が短い欠点がある。本発明においては焼結フィルターやリーフフィルター、キャンドルフィルター等のデブスタップが好ましく用いられる。フィルターの材質としては、鉄含量20%以上の材質、フッ素系樹脂等が使用できるが、本発明においてはステンレス鋼が好ましく用いられる。

#### 【0029】

フィルターの濾過精度(孔径)は、一般に $20\mu\text{m}$ 以下が使用されるが、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。特に、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融混合した後の工程に設置するフィルターは、粘度が低いことから濾過精度の高いものが使用できる。一般に $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下が使用される。また、濾過精度の異なるフィルターを直列に設置し寿命を延ばすこともできる。

次に、本発明でフィルターを洗浄する塩基性化合物水溶液、芳香族ヒドロキシ化合物および芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート混合物について説明する。

#### 【0030】

本発明で使用する塩基性化合物水溶液は、水溶液中で弱塩基性を示すものであればよく、特に限定はされない。一般に塩基性化合物は、芳香族ポリカーボネートと共に加熱されると、芳香族ポリカーボネートを着色させたり転移反応を促進したりするため、本発明においては、前述の重合触媒の中で塩基性を示す化合物が好ましく用いられる。これらの中で、アルカリ金属化合物が好ましく、特に、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが好ましい。また、水溶液の該塩基性化合物のpHは、7.5～10の範囲にあり、好ましくは8.0～9.5の範囲、特に好ましくは8.5～9.0の範囲にある。pHが7.5以上であれば洗浄に充分効果があり、pHが10以下であれば洗浄後の芳香族ポリカーボネート製造時に得られるポリカーボネートの末端比率が変動することはない。

#### 【0031】

本発明において、塩基性水溶液でフィルターを洗浄処理する温度に特に制限はないが、通常 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、洗浄処理に要する時間も特に制限はなく、洗浄する液、洗浄温度などによっても異なるが、通常数分～数100時間、好ましくは10分～24時間の範囲である。洗浄処理する圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能である。本発明の洗浄処理は、塩基性水溶液を入れた槽へのフィルターの浸漬、塩基性水溶液の吹き付けもしくはシャワーリングのいずれでも実施できるが浸漬が好ましく用いられる。浸漬の場合、1回または2回以上の処理が実施される。

フィルターは浸漬後乾燥されるが乾燥方法は特に限定されない。例えば、風乾による自然乾燥、オープン等による加熱乾燥、減圧下での真空乾燥が用いられるが単独あるいはこれらを組み合わせて用いても良い。

#### 【0032】

本発明の芳香族ヒドロキシ化合物とは、 $\text{Ar}^4\text{OH}$ (式中、 $\text{Ar}^4$ は、前記 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ と同じである)で示される。好ましい $\text{Ar}^4$ の具体例としては、前記式(5)等が

挙げられる。特に最も簡単な構造であるフェノールが好適である。

本発明において、芳香族ヒドロキシ化合物でフィルターを洗浄処理する温度に特に制限はないが、通常芳香族ヒドロキシ化合物の融点+10℃~300℃、好ましくは芳香族ヒドロキシ化合物の融点+10℃~200℃の範囲である。好適なフェノールが用いられる場合は50℃~200℃が好ましい。また、洗浄処理に要する時間も特に制限はなく、洗浄する液、洗浄温度などによっても異なるが、通常数分~数100時間、好ましくは1~100時間の範囲である。洗浄処理する圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能である。本発明の洗浄処理は、バッチ方式、連続方式のいずれでも実施できる。バッチ方式の場合、1回または2回以上の処理が実施される。

#### 【0033】

本発明において、芳香族ヒドロキシ化合物による洗浄処理が終了した後、洗浄終了液をリアクターから除去するために溶融混合体による後洗浄工程が実施される。後洗浄工程で使用される洗浄液に特に制限はないが、好ましい例としては、塩基性化合物を1~1000ppb含有する芳香族ジヒドロキシ化合物および/またはジアリールカーボネートなどの反応原料、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融下で縮合させたオリゴマーやポリマーなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合体が挙げられる。

芳香族ポリカーボネートを溶融重縮合で製造するに当り、酸素との接触によって得られる芳香族ポリカーボネートが着色することは当業者に公知のことであるが、本発明においても、洗浄処理および溶融重縮合の際にできるだけ酸素との接触をたつことが好ましい。したがって、本発明の洗浄処理をするに先立って、酸素を除去するためにリアクターを十分にイナーートガスで置換するのは、着色のない芳香族ポリカーボネートを短時間の洗浄処理で得る上で有効な方法である。また、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液を減圧で脱気して、液中の酸素濃度を低くすることも好ましい方法である。また、洗浄処理を実施した後、溶融重縮合を実施するまでの間、リアクター内に酸素を接触させないことも着色のないポリカーボネートを得る上で有効である。

#### 【実施例】

##### 【0034】

本発明を実施例に基づいて説明する。

以下に、実施例を挙げて説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、得られた芳香族ポリカーボネートの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(以下、 $M_n$ と略す)である。洗浄液中のフェノール濃度は、液クロマトグラフィーで測定した。得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは、CIELAB法により試験片厚み3.2cmで測定し、黄色度を $b^*$ 値で示した。得られた芳香族ポリカーボネートの末端基比率は $^1H-NMR$ を用いて測定した。

##### 【0035】

##### 【実施例1】

図1に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。原料溶解混合槽3a、3bはバッチ的に交互に運転し、貯槽10以降は連続的に運転した。原料溶解混合槽3a、3b及び攪拌槽型重合器17、26は、いずれも攪拌翼を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。貯槽10の接液部の材質もSUS316Lである。

フィルター52は絶対濾過精度が $0.3\mu m$ のSUS316製フィルター(富士フィルター製ラインフィルター $60mm\phi\times 260mm$ 、濾過面積 $0.12m^2$ )を並列に2基設置してある。横型二軸攪拌型重合器35は、 $L/D=6$ で回転直径 $140mm$ の二軸の攪拌羽根を有しており、接液部の材質はSUS316である。ワイヤ付多孔板型重合器42は、孔径 $5mm$ の孔を50個有する多孔板43を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。孔の中心から鉛直に $1mm$ 径のSUS316L製ワイヤ44を重合器下部の液溜まで垂らしてあり、落下する高さは $8m$ である。各溶融混合槽及び重合器間をつなぐ移送配管7、13、15、24、33、40、50の接液部の材質はいずれもSUS316Lである。



## 【0036】

原料溶解混合槽 3a、3b は、反応温度 180℃、反応圧力常圧、シール窒素（酸素濃度 0.5 ppm）ガス流量 1 リットル/h r の条件である。原料溶解混合槽 3a に、50 mmHg で真空窒素置換を 5 回したビスフェノール A 粉体とジフェニルカーボネート粉体（対ビスフェノール A モル比 1.10）を 80 kg と、水酸化ナトリウム 7 mg を仕込み 5 時間熔融混合し、熔融混合物を全量、移送配管 7a から移送貯槽 10 に移送した。熔融混合物は数平均分子量が 360 の熔融ポリマーであった。同様に原料溶解混合槽 3b で原料を溶解混合し、貯槽 10 の熔融ポリマーがなくなる前に貯槽 10 に移送した。原料溶解混合槽 3a、3b は交互に溶解混合及び移送を繰り返した。貯槽 10 は、常圧、180℃ に保たれている。貯槽 10 に移送された熔融ポリマーは、10 kg/h r で、180℃ に保たれているフィルターを経由して連続的に攪拌槽型第 1 重合器 17 に供給した。

## 【0037】

攪拌槽型第 1 重合器 17 は、反応温度 235℃、反応圧力 100 mmHg の条件であり、熔融ポリマーの液容量が 20 リットルに達したら、液容量 20 リットルを一定に保つように攪拌槽型第 2 重合器 26 に数平均分子量 850 の熔融ポリマーを連続に供給した。攪拌槽型第 2 重合器 26 は、反応温度 251℃、反応圧力 6 mmHg の条件であり、熔融ポリマーの液容量が 20 リットルに達したら、液容量 20 リットルを一定に保つように横型二軸攪拌型重合器 35 に数平均分子量 2400 の熔融ポリマーを連続に供給した。横型二軸攪拌型重合器 35 では、反応温度 263℃、反応圧力 1.0 mmHg の条件であり、熔融ポリマーの液容量が 10 リットルに達したら、液容量 10 リットルを一定に保つようにワイヤ付多孔板型重合器 42 に数平均分子量 4500 の熔融ポリマーを供給した。ワイヤ付多孔板型重合器 42 では、反応温度 261℃、反応圧力 0.6 mmHg の条件であり、重合器下部の熔融ポリマーの液容量が 20 リットルに達したら、液容量 20 リットルを保つように、移送配管 50 を経て抜き出し口 51 より芳香族ポリカーボネートを抜き出した。安定運転到達後に抜き出し口 51 から排出された芳香族ポリカーボネートは、数平均分子量 8500、全末端基中に占める水酸基末端比率は 27 モル%であった。

## 【0038】

続いてフィルターの洗浄を以下のとおり実施した。フィルター洗浄は pH 9 に調整した水酸化ナトリウム水溶液を入れた槽中にフィルター全体が液に触れるように室温（25℃）で 1 時間浸漬し、槽中からフィルターを取り出し乾燥後設備に設置し、フィルター内の洗浄としてフェノールをフィルター内に 60℃ で 1 時間溜めることで行い、該フェノールを排出後、さらに貯槽 10 から移送された数平均分子量が 360 の熔融混合体でフィルター内に 60℃ で 1 時間溜め込んで排出することで行った。しかる後フィルター 52 を切り替えて該フィルターに通液し連続製造を継続した。その後も、抜き出し口 51 からは安定的に数平均分子量 8500、全末端基中に占める水酸基末端比率は 27 モル%のポリカーボネートが排出された。運転開始から 10 時間後、製品排出口 51 から排出された芳香族ポリカーボネートのカラー b\* 値は 3.0 と良好であった。

## 【0039】

## [比較例 1]

切り替えるフィルターの洗浄を全く実施しない以外は、実施例 1 と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第 1 重合器 17 の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、抜き出し口 51 から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が 4800 迄低下し、全末端基中に占める水酸基末端比率は 73% まで上昇しカラー b\* 値も 5.2 と劣悪であった。抜き出し口 51 から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに 24 時間がかかり、大幅な損失となった。

## 【0040】

## [比較例 2]

切り替えるフィルターの洗浄を塩基性化合物を含有しない水（pH 7）で実施する以外は、実施例 1 と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。フィルターの切り替

え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が4900迄低下し、カラーb\*値は5.9と劣悪で全末端基中に占める水酸基末端比率は72%まで上昇した。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに24時間がかかり、大幅な損失となった。

## 【0041】

## [比較例3]

切り替えるフィルターの洗浄を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したあと水洗いを実施する以外は実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が5300迄低下し、カラーb\*値は4.9と劣悪で全末端基中に占める水酸基末端比率は69%まで上昇した。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに24時間がかかり、大幅な損失となった。

## 【0042】

## [比較例4]

切り替えるフィルターの洗浄を、塩基性化合物水溶液として水酸化カリウムによりpH11に調整して実施する以外は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面の液面変動は見られなかった。しかし、その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が9200迄上昇し、全末端基中に占める水酸基末端比率は23%まで低下しカラーb\*値は6.0と劣悪であった。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに30時間がかかり、大幅な損失となった。

## 【0043】

## [比較例5]

切り替えるフィルターの洗浄を槽中で塩基性水溶液で洗浄する代わりに、設備に設置し塩基性化合物として水酸化ナトリウム300ppbを含むフェノールを仕込み150℃で1時間洗浄し、該フェノールを排出後さらに貯槽10から移送された数平均分子量が360の熔融混合体でフィルター内に180℃で1時間張り込んで排出することで行った。しかる後フィルター52を切り替えて該フィルターに通液し連続製造を継続した。フィルターの切り替え直後から、攪拌槽型第1重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が5000迄低下し、カラーb\*値は5.2と劣悪で全末端基中に占める水酸基末端比率は68%まで上昇した。抜き出し口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端基比率に復帰するまでのに24時間がかかり、大幅な損失となった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0044】

本発明は、不安定運転や製品ロスが少なく着色のない芳香族ポリカーボネートの安定製造方法として好適である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0045】

【図1】本発明のプロセスの一例を示す模式図である。

## 【符号の説明】

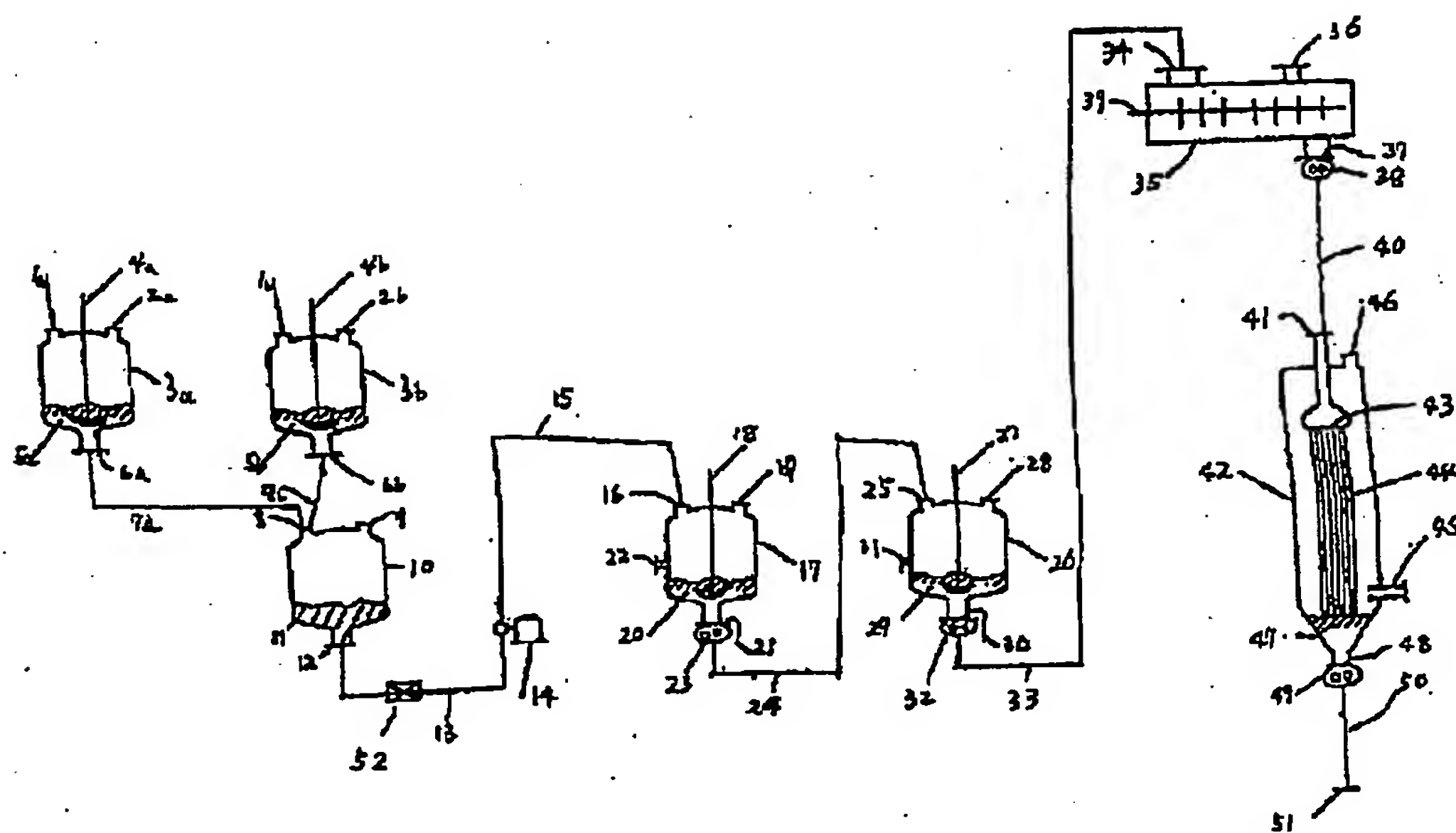
## 【0046】

- 1a、1b 原料供給口
- 2a、2b、9、19、28、36、46 ベント口
- 3a、3b 原料溶解混合槽
- 4a、4b、18、27、39 攪拌軸
- 5a、5b、11、20、29、47 熔融ポリマー

6 a、6 b、12、21、30、37、48 排出口  
 7 a、7 b、13、15、24、33、40、50 移送配管  
 8、16、25、34、41 供給口  
 10 貯槽  
 14、23、32、38、49 移送ポンプ  
 17 攪拌槽型第1重合器  
 22、31、45 ガス供給口  
 26 攪拌槽型第2重合器  
 35 横型二軸攪拌型重合器  
 42 ワイヤ付多孔板型重合器  
 43 多孔板  
 44 ワイヤ  
 51 製品排出口  
 52 フィルター

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 溶融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造工程でのフィルター交換時に発生する、芳香族ポリカーボネートの末端基比率変動や不安定運転による製品ロスを低減する。

【解決手段】 複数の反応器の少なくとも一部が直列に連結され、かつ最終反応器よりも前に少なくとも1つのフィルターを有する設備を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する設備において、系外で該フィルターを塩基性化合物水溶液にて洗浄し、系内で該フィルターを芳香族ヒドロキシ化合物ついで芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート混合物で洗浄することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定製造法

【選択図】 図1

特願 2004-176206

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社



From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 12 October 2005 (12.10.2005)		<b>To:</b>  WATANABE, Junzo 3rd Floor, Akasaka Habitation Building, 3-5, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1070052 JAPON	
Applicant's or agent's file reference 105-1004			<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP2005/010860	International filing date (day/month/year) 14 June 2005 (14.06.2005)		
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 14 June 2004 (14.06.2004)		
Applicant ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION et al			

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 June 2004 (14.06.2004)	2004-176206	JP	14 July 2005 (14.07.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

WARSI Naim (Fax 338 7010)

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Telephone No. +41 22 338 8773

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CL3CY0CH